

METHOD FOR MEASURING CHANGES IN THE GAS COMPOSITION DURING REACTION PROCESSES

Publication number: DE19957513

Publication date: 2001-06-13

Inventor: MENNER MICHAEL (DE); FRANKL MICHAEL (DE);
LUCK THOMAS (DE)

Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)

Classification:



- international: C12M1/34; G01N33/00; G01N33/18; G01N33/24;
G01N33/497; C12M1/34; G01N33/00; G01N33/18;
G01N33/24; G01N33/483; (IPC1-7): G01N33/00;
C12Q1/00

- European: C12M1/34D; G01N33/00D2E; G01N33/18A; G01N33/24;
G01N33/497

Application number: DE19991057513 19991130

Priority number(s): DE19991057513 19991130

Also published as:

 WO0140435 (A3)
 WO0140435 (A2)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19957513

The invention relates to a method for measuring changes in the gas composition during reaction processes which occur in a reaction mixture. According to the method, the reaction mixture is introduced into a reactor and is brought into contact therein with a gas during an examination period. The change in the concentration of at least one relevant gas constituent which occurs during the examination period is measured. The invention provides that the examination period is split into separate time intervals, whereby in each of the time intervals, the reactor is filled with the gas, and the reactor is sealed in a gas-tight manner, or the gas is circulated in the reactor, the gas is emptied from the reactor, and the concentration of the gas constituent is measured. These steps are carried out in order to determine the change in the concentration. The system makes it possible to measure minute specific changes in the concentration of the corresponding gas constituent and to carry out measurements over long periods of time with high precision.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 57 513 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
G 01 N 33/00
C 12 Q 1/00

⑳ Aktenzeichen: 199 57 513.4
㉑ Anmeldetag: 30. 11. 1999
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 2001

DE 199 57 513 A 1

㉑ **Anmelder:**
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉒ **Vertreter:**
Gagel, R., Dipl.-Phys.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
81241 München

㉓ **Erfinder:**
Menner, Michael, Dr., 82223 Eichenau, DE; Frankl,
Michael, 81241 München, DE; Luck, Thomas, Dr.,
80992 München, DE

㉔ **Entgegenhaltungen:**
DE 199 00 893 A1
DIN V 54900-2;
Rev. Sci. Instrum. 67(8), August 1996 S.2914-2923;
Analytica Chimica Acta 373 (1998) 253-259;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ **Verfahren zur Messung von Änderungen in der Gaszusammensetzung bei Reaktionsprozessen**

㉖ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung von Änderungen in der Gaszusammensetzung bei Reaktionsprozessen, die in einem Reaktionsgemisch ablaufen. Bei dem Verfahren wird das Reaktionsgemisch in einen Reaktor eingebracht und im Reaktor während eines Untersuchungszeitraumes mit einem Gas in Kontakt gebracht. Die während des Untersuchungszeitraumes auftretende Änderung der Konzentration mindestens eines relevanten Gasbestandteils wird erfasst. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Untersuchungszeitraum in einzelne Zeitintervalle unterteilt, wobei in jedem der Zeitintervalle ein Befüllen des Reaktors mit dem Gas und gasdichtes Verschließen des Reaktors, ggf. ein Umwälzen des Gases im Reaktor, ein Entleeren des Gases aus dem Reaktor und ein Messen der Konzentration des Gasbestandteils stattfindet, um die Änderung der Konzentration zu bestimmen.
Das System ermöglicht die Messung geringer spezifischer Änderungen der Konzentration des entsprechenden Gasbestandteils sowie Langzeitmessungen mit sehr hoher Genauigkeit.

DE 199 57 513 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung von Änderungen in der Gaszusammensetzung bei Reaktionsprozessen eines Reaktionsgemisches, die in einem mit Gas befüllten Reaktor ablaufen, wobei eine während des Untersuchungszeitraums auftretende Änderung der Konzentration mindestens eines Gasbestandteils des Gases, die ein Maß für den Ablauf der Reaktion darstellt, erfasst wird. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere Änderungen der Gaszusammensetzung bei mikrobiellen oder biochemischen Oxidationen oder chemischen Reaktionen, bei denen sich die Gaszusammensetzung ändert, messen. Diese treten beispielsweise bei Stoffumsetzungen, Abbaureaktionen oder Mineralisierungen, insbesondere auch bei Oxidationsprozessen, auf.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet des Verfahrens stellt die Untersuchung mikrobiell-biochemischer Abbauprozesse dar, aus denen der Grad und die Vollständigkeit des biologischen Abbaus von Materialien, Substanzen oder Schadstoffen, beispielsweise von Kunststoffen oder sogenannten biologisch abbaubaren Werkstoffen, ermittelt werden können. Die Ermittlung der mikrobiellen, biochemischen oder chemischen Aktivitäten erfolgt über die Messung der Atmungsaktivität (Respiration). Als Messgröße dient hierbei die Konzentrationsänderung von Gasen, die mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt sind. Unter Reaktionsgemisch wird hierbei das Stoffsystem verstanden, in dem die Reaktion abläuft. Das Reaktionsgemisch kann sich aus unterschiedlichen Stoffen bzw. Substanzen und unterschiedlichen Phasen zusammensetzen.

Insbesondere die Kohlendioxidbildung und/oder der Sauerstoffverbrauch während der Abbauprozesse und/oder durch mikrobielle, biochemische oder chemische Oxidationen werden durch geeignete chemische oder physikalische Methoden gemessen. Die Änderung der Konzentration kann dann als Maß für die jeweilige Aktivität herangezogen werden. Die Messung erfolgt bei dieser Anwendung beispielsweise in sogenannten respirometrischen Untersuchungsapparaturen.

Stand der Technik

Zur Untersuchung des Abbaus oder der Aktivität eines Reaktionsgemisches, die auf mikrobiellen, biochemischen oder chemischen Reaktionen beruhen, werden in der Regel Reaktoren eingesetzt, in die das zu untersuchende Reaktionsgemisch, gegebenenfalls mit Zusätzen zu untersuchen der Substanzen oder Materialien, eingebracht wird. Das Reaktionsgemisch kann sowohl als Feststoff als auch als Flüssigkeit vorliegen. In diese Untersuchungsreaktoren wird ein Gas eingeleitet. In vielen Fällen ist das Gas sauerstoffhaltig. Die Untersuchungsreaktoren werden entsprechend den für die Untersuchung maßgeblichen Milieu-/Umweltbedingungen und in der Regel bei im physiologischen Rahmen liegenden Temperaturen temperiert. Während der Untersuchungszeit werden die Änderungen von Gasbestandteilen, die auf die Respiration oder chemische Umsetzung zurückzuführen sind, gemessen. Die Änderungen stellen ein Maß für die Aktivität bzw. den Abbau im jeweiligen Reaktionsgemisch dar.

Für die Messung der Änderungen in der Gaszusammensetzung während eines Untersuchungszeitraums sind zwei Verfahren bekannt. Beide Verfahren sind beispielsweise in der DIN V 54900-2 beschrieben, die sich auf die Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen bezieht. Bei beiden

Systemen wird die Prüfsubstanz, der Kunststoff, in einem wässrigen synthetischen Medium den Kompostbedingungen einschließlich Mikroorganismen ausgesetzt. Dies geschieht in einem Reaktorgehäuse, in das ein Befüllungsgas wie beispielsweise Luft eingeleitet wird.

Beim ersten aus der obigen Norm bekannten Verfahren wird das Befüllungsgas im Gasraum der Untersuchungsreaktoren während des Untersuchungszeitraums kontinuierlich durch neues Befüllungsgas ersetzt. Der aus den Reaktoren austretende Gasvolumenstrom wird erfasst und die im strömenden Gas auftretenden Konzentrationsänderungen der Reaktions- bzw. Respirationsgase, d. h. in erster Linie des Kohlendioxids und Sauerstoffs, werden über die Untersuchungszeit gemessen. Die Messung kann hierbei mit bekannten Meßverfahren, wie beispielsweise IR- bzw. paramagnetischen Gasanalysatoren, erfolgen.

Ein Nachteil dieses sogenannten offenen Systems besteht darin, dass sehr geringe Aktivitäten des Reaktionsgemisches, d. h. sehr geringe Atmungsraten und/oder sehr geringe Abbauraten der verwertbaren Substanzen, mit diesem Verfahren nicht oder nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden können. Bei einem langsamen Abbau, der mit einer geringen Aktivität verbunden ist, sind die Änderungen der Konzentrationen der Gase, insbesondere die Bildung von Kohlendioxid oder der Verbrauch von Sauerstoff, im Befüllungsgas des Systems entsprechend sehr gering. Diese geringen Konzentrationsänderungen liegen in der Regel in der Größenordnung der systembedingten Messfehler der eingesetzten chemischen oder physikalischen Messmethoden.

Dieser Nachteil der mangelnden Empfindlichkeit oder Genauigkeit des obigen Verfahrens tritt auch auf, wenn nicht nur die Aktivität in einem Reaktionsgemisch, wie Erde, Kompost, Abfall oder Altlasten, gemessen werden soll, sondern die Abbaubarkeit eines Werkstoffes, beispielsweise in Kompost oder Abwasser, oder die Verbesserung der Aktivität durch Zusatz von Stoffen, beispielsweise zu einer Altlast. In diesem Fall muss vergleichend zu einem Blindwert, der aus dem Medium ohne Zusatz ermittelt wird, gemessen werden. Bei langsamer Abbaubarkeit des Werkstoffes oder nur geringer Aktivität sind die Änderungen in den Prüfansätzen gegenüber den Blindwerten unter Einbeziehung der Messgenauigkeiten der chemischen oder physikalischen Messmethoden oft so gering, dass mit dem offenen System keine verlässliche Aussage getroffen werden kann.

Geringe Aktivitäten treten auch bei Systemen auf, bei denen die relevanten Umweltbedingungen, unter denen das Reaktionsgemisch vorliegt oder unter denen ein Abbau erfolgen muss, niedrige Temperaturen im psychrophilen Bereich ($< 20^{\circ}\text{C}$) erfordern. Auch in diesem Fall lassen sich keine zuverlässigen Messungen durchführen.

Das zweite aus der obigen Norm bekannte Verfahren setzt ein sogenanntes geschlossenes System für die Messung ein. Hierbei wird der Gasraum der Untersuchungsreaktoren zu Untersuchungsbeginn einmalig mit dem Befüllungsgas befüllt und anschließend gasdicht verschlossen. Der Reaktor bleibt während des gesamten Untersuchungszeitraumes gasdicht verschlossen. Während dieses Untersuchungszeitraumes werden die Veränderungen in der Konzentration des Kohlendioxids und des Sauerstoffs im Untersuchungsreaktor erfasst. Dies erfolgt in der Regel durch Absorption des gebildeten Kohlendioxids an im Reaktorraum angeordneten Absorbern. Der daraus resultierende Druckverlust im Reaktorraum wird durch Zufuhr von Sauerstoff, beispielsweise über elektrochemische Sauerstofferzeugung, ausgeglichen. Die hierfür benötigte Sauerstoffmenge wird gemessen.

Dieses geschlossene System kann aufgrund seiner impliziten Integration der Konzentrationsänderungen über den

Untersuchungszeitraum vor allem zur Bestimmung geringer Raten der Konzentrationsänderung eingesetzt werden. Allerdings sind auch bei diesem System die Genauigkeit und die Aussagekraft der Messungen stark eingeschränkt, da die Mengen des Untersuchungsmaterials wie auch des Gasvolumens sehr begrenzt sind. Weiterhin stellen die Absorber und die elektrochemische Sauerstofferzeugung zusätzliche Fehlerquellen dar und müssen auf lange Untersuchungszeiten ausgelegt sein.

Bei einer Messung ohne Sauerstoffausgleich während des Untersuchungszeitraumes können insbesondere Langzeitmessungen beim geschlossenen System durch den Verbrauch des Sauerstoffes negativ beeinflusst werden und die Messergebnisse verfälschen. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund zu sehen, dass der Untersuchungszeitraum ein halbes Jahr oder länger betragen kann.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Messung von Änderungen in der Gaszusammensetzung bei Reaktionsprozessen anzugeben, mit dem auch geringe Änderungen, Reaktionsgeschwindigkeiten oder Aktivitäten exakt meßbar und Langzeituntersuchungen mit hoher Genauigkeit durchführbar sind.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Reaktionsgemisch in einen Reaktor eingebracht und im Reaktor während eines Untersuchungszeitraums mit einem Gas in Kontakt gebracht. Die während des Untersuchungszeitraums auftretende Änderung in der Konzentration eines Gasbestandteils, dessen Konzentrationsänderung ein Maß für die Reaktion darstellt, wird erfasst. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Untersuchungszeitraum in einzelne Zeitintervalle unterteilt wird, deren Summe dem Untersuchungszeitraum entspricht, wobei zu Beginn jedes Zeitintervalls die gleiche Gaszusammensetzung wie zu Beginn des Untersuchungszeitraums hergestellt wird und jedes Zeitintervall eine ausreichende Länge aufweist, um eine Anreicherung meßbarer Konzentrationsänderungen während des Zeitintervalls zu ermöglichen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens wird dies dadurch realisiert, daß in jedem der Zeitintervalle zunächst der Reaktor mit dem Gas befüllt und anschließend gasdicht verschlossen wird. Während des gesamten Zeitintervalls erfolgt ggf. ein Umwälzen des Gases im Reaktor. Am Ende des jeweiligen Zeitintervalls wird das Gas bei gleichzeitiger Messung des Volumenstromes aus dem Reaktor ganz oder teilweise ausgetauscht und die Konzentration des fraglichen Gasbestandteils im ausgetauschten Gas gemessen. Aus dieser Konzentration wird die Konzentrationsänderung über das Zeitintervall bestimmt. Als Reaktoren werden übliche Behälter eingesetzt, die sich begasen und gasdicht verschließen lassen.

Beim vorliegenden Verfahren stellen somit jedes Zeitintervall für sich einzeln ein geschlossenes System und alle Zeitintervalle zusammen ein offenes System dar.

Durch diese Vorgehensweise erfolgt eine zyklische dynamische Begasung des Untersuchungsreaktors in Verbindung mit einer Messung der angereicherten Veränderungen der Reaktions- bzw. Respirationsgase. Durch vollständigen oder teilweisen Austausch der Gasfüllung erst am Ende des jeweiligen Zeitintervalls bzw. Messzyklus akkumulieren sich die Konzentrationsänderungen über den Messzyklus. Diese verstärkten Konzentrationsänderungen, z. B. bei Oxidati-

onsprozessen in der Regel eine Akkumulation von gebildetem Kohlendioxid und entsprechender Sauerstoffzehrung, können mit erhöhter Genauigkeit gemessen werden. Jeder Messzyklus besteht dabei aus den Schritten Gasbefüllung, ggf. Umwälzung während des Zeitintervalls sowie Austausch des Gases einschließlich der Messung der Konzentrationsänderungen. Die Untersuchungszeit setzt sich aus einer Folge von Messzyklen zusammen. Durch die Integration der Daten aller Messzyklen einer Untersuchung ergibt sich das Gesamtergebnis bezogen auf die Untersuchungszeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet die Möglichkeit für exakte und reproduzierbare Langzeituntersuchungen von Reaktionen mit Änderungen der Gasatmosphäre. Das betrifft insbesondere die Kohlendioxidbildung und/oder den Sauerstoffverbrauch bei Oxidationsprozessen. Hierbei werden vor allem genaue Messungen der mikrobiellen und/oder biochemischen Aktivität bzw. Abbaubarkeit ermöglicht.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht vor allem darin, dass sehr geringe Änderungen der Reaktions- und/oder Atmungsaktivität in einem Reaktionsgemisch auch über Zeiträume von Monaten gemessen werden können. Dies gilt auch für vergleichende Messungen zum Abbau oder der Aktivierung einer Substanz. Mit dem Verfahren sind genaue und zuverlässige Aussagen gerade bei geringen Aktivitäten, Reaktionsgeschwindigkeiten oder langsamer Abbaubarkeit gewährleistet. Durch den zyklischen Austausch des Befüllungsgases wird eine nachteilige Beeinflussung der Messung vermieden.

Die Länge des Untersuchungszeitraums richtet sich nach der mikrobiellen und/oder biochemischen und/oder chemischen Aktivität des Reaktionsgemisches bzw. nach der Geschwindigkeit der Reaktion oder des Abbaus der zu prüfenden Substanz und kann im Bereich weniger Tage bei einem schnellen Abbau bzw. einer hohen Aktivität bis zu einigen Monaten bei einem langsamen Abbau bzw. einer geringen Aktivität reichen.

Die Zeitintervalle, in die der Untersuchungszeitraum aufgeteilt wird, können hierbei identisch sein oder unterschiedliche Längen aufweisen. Gerade bei einer Veränderung der Aktivität des Reaktionsgemisches über den Untersuchungszeitraum ist eine Anpassung der Zeitintervalle an die jeweiligen Änderungsraten von Vorteil. Hierbei sollten insbesondere bei geringeren Konzentrationsänderungen längere Zeitintervalle als bei höheren Konzentrationsänderungen gewählt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird ein jeweils nachfolgendes Zeitintervall in Abhängigkeit von der gemessenen Änderung der Konzentration in einem oder mehreren vorangehenden Zeitintervallen gewählt. Hierdurch lässt sich die Genauigkeit der Messung gerade in Prozessabschnitten mit sehr starker oder sehr schwacher Änderung der Konzentration erhöhen.

Vorzugsweise erfolgen das Entleeren des Gases aus dem Reaktor und das nachfolgende Wiederbefüllen für den nächsten Messzyklus in einem einzigen Schritt durch teilweisen oder vollständigen Austausch des Gases. Als Befüllungsgase kommen hierbei insbesondere Luft, vor allem Pressluft, synthetische Luft oder Mischungen aus Reingasen in Frage. Die Untersuchungsreaktoren können mit verschiedenen mikrobiell und/oder biochemisch aktiven Medien oder chemischen Reaktanten, in denen die zu untersuchenden Veränderungen mit Einfluss auf die Gasatmosphäre ablaufen, gefüllt werden. Als Reaktorinhalt kommen beispielsweise ein wässriges Medium oder ein Feststoffmedium oder Produkte und Mischungen mit biochemischer oder chemischer Aktivität in Betracht. Beispiele für wässrige Medien sind angeimpfte Mineralsalzlösungen, angeimpfte Nährlö-

sungen, Boden- oder Abfallsuspensionen. Beispiele für Feststoffmedien sind Erde, Reifekompost, Abfall, Altlast oder inertes (synthetisches) Festbett. Beispiele für Produkte oder Mischungen mit biochemischer oder chemischer Aktivität sind Pflanzenteile, Lebensmittel oder Chemikalien.

Für die Messung der Konzentration des oder der Gasbestandteile wird vorzugsweise ein Gasanalysator eingesetzt, der die Konzentration im kontinuierlichen nach dem Ende eines Zeitintervalls aus dem Reaktor ausströmenden Gasstrom erfasst. Hierbei müssen der Gasvolumenstrom gemessen und die Konzentration über die Messzeit integriert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise mit mehreren Reaktoren gleichzeitig durchgeführt. In diese Reaktoren können unterschiedliche Medien, Reaktionsgemische usw. eingefüllt werden. Ein Teil der Reaktoren kann auch für Referenzstoffmessungen verwendet werden. Die Analyse der nach jedem Zeitintervall zu untersuchenden Gase erfolgt hierbei vorzugsweise mit nur einem Gasanalysator, der die Gase der einzelnen Reaktoren nacheinander erfasst. Dies verbilligt die eingesetzten Vorrichtungen erheblich. Gleichzeitig wird durch die parallele Messung die Gesamtmesszeit deutlich verkürzt.

Zusammenfassend wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Untersuchungszeitraum in einzelne Messzyklen aufgeteilt. Ein einzelner Messzyklus besteht aus der Befüllung der Untersuchungsreaktoren mit Gas, einem Zeitintervall, in dem der Reaktor als geschlossenes System ggf. mit Gasumwälzung und Akkumulation der Reaktions- bzw. Respirationsgase betrieben wird, und dem teilweisen oder vollständigen Austausch des Reaktions- bzw. Respirationsgases durch frisches Gas bei gleichzeitiger Messung des Volumenstromes und der im Messzyklus akkumulierten Gasänderungen. Das Ergebnis je Messzyklus ergibt sich aus dem integrierten Konzentrationsverlauf bei der Messung während des Gasaustausches. Das Gesamtergebnis ergibt sich aus der Integration über die Messzyklen der Untersuchungszeit. Jeder eingesetzte Reaktor sollte hierfür mit einem gasdichten Gaskreislauf einschließlich Gaspumpe zur Umwälzung des Befüllungsgases vorgesehen sein. Die Umwälzung sollte durch das Reaktionsgemisch hindurch erfolgen. Die Reaktoren sollten ferner durch geeignete Maßnahmen temperierbar sein, um die jeweiligen geforderten Randbedingungen für die Untersuchung einhalten zu können.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels in Verbindung mit den Zeichnungen ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens nochmals beispielhaft erläutert. Hierbei zeigen

Fig. 1 ein Beispiel für den grundsätzlichen Aufbau einer Untersuchungsapparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 eine mit dem Verfahren gemessene typische Abbaukurve eines langsam abbaubaren Polymers, gemessen auf Basis der Kohlendioxidbildung; und

Fig. 3 eine mit dem Verfahren gemessene autokatalytische Fettoxidation bei unterschiedlich vorbehandelten Kakaobohnen, gemessen auf Basis der Sauerstoffzehrung.

Als erstes Beispiel wird im folgenden die Messung der Kohlendioxid-Mineralisation beim aeroben Abbau eines Kunststoffes im aquatischen Test in Mineralsalzlösung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielhaft erläutert. Hierfür wird eine Untersuchungsapparatur eingesetzt, wie sie beispielsweise in **Fig. 1** gezeigt ist. Diese Apparatur besteht aus 16 Untersuchungsreaktoren **1**, von denen in der Fi-

gur zur Vereinfachung nur drei dargestellt sind. Jeder Untersuchungsreaktor **1** ist mit einem gasdichten Gaskreislauf einschließlich Gaspumpe ausgestattet. In zwei dieser Reaktoren wird das zu untersuchende Medium, die wässrige Mineralsalzlösung mit dem zu untersuchenden Kunststoff eingebracht. Bei Versuchsstart werden die Untersuchungsreaktoren **1** mit frischem Gas, im vorliegenden Fall Luft, befüllt und der Gasweg durch Ventile geschlossen.

Der Gaskreislauf mit Gaspumpe gewährleistet nun eine aktive, gleichmäßige Begasung des Reaktorinhaltes. Durch den geschlossenen Begasungskreislauf ist gewährleistet, dass sich die Gasänderungen innerhalb jedes Zeitintervalles verstärken. So nimmt in diesem Fall die Sauerstoffzehrung zu und gebildetes Kohlendioxid akkumuliert in den geschlossenen Reaktorräumen. Durch diese Anreicherung der Reaktions- bzw. Respirationsgase über das jeweilige Zeitintervall wird erreicht, dass die Konzentrationen dieser Gasbestandteile deutlich oberhalb der Messfehlergrenze der jeweiligen Analysemethode liegt, so daß ein genaues und sicheres Messergebnis erzielt wird.

Während der Untersuchungszeit wird der zyklische Austausch des Gases in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung vielfach vorgenommen. Nach den jeweils festgelegten Zeitintervallen, beispielsweise 12 Stunden, 24 Stunden oder 72 Stunden, wird der Messzyklus beendet und der Gasinhalt des Untersuchungsreaktors **1** durch frisches Befüllungsgas ausgetauscht. Im ausgetauschten Gas werden der Volumenstrom sowie die Konzentration der Gase, in diesem Fall der Kohlendioxidgehalt, gemessen. Dies erfolgt vorzugsweise mit einem Gasanalysator. Der Gasanalysator **2** ist in der **Fig. 1** als letztes Glied angedeutet. Die Gase der jeweiligen Reaktoren **1** werden hierbei dem Gasanalysator **2** über einen Peltierkühler **3** und einen Massenflussmesser **5** zugeleitet. Ein weiterhin vorgesehener Eichgasanschluss **4** dient der Zuführung von Eichgas zur regelmäßigen Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Gasanalysators **2**. Das Kondensat aus dem Peltierkühler **3** wird einem Sammelbehälter **6** zugeführt. Auf der Gaseinlass-Seite der Reaktoren **1** wird als Gas Druckluft über einen Luftfilter **7**, ein Druckluftmanometer **8**, ein Rückschlagventil **9**, einen Druckregler **10**, ein Verbrauchsluftmanometer **11**, einen Massenflussregler **12** und eine Befeuchtungseinrichtung **13** zugeführt. Mit dem Bezugszeichen **14** ist ein Sicherheitsventil bezeichnet.

Während des Gasaustausches werden die Reaktions- bzw. Respirationsgase kontinuierlich gemessen und über die Austauschzeit integriert und der Volumenstrom erfasst. Zur Berechnung der Reaktion bzw. der mikrobiell-biochemischen Respiration werden diese Messwerte mit den Konzentrationswerten des frischen Befüllungsgases verglichen. Die Integration der Daten über alle Messzyklen einer Untersuchung ergibt das Gesamtergebnis, im vorliegenden Fall die Kohlendioxidbildung in der Untersuchungszeit.

Fig. 2 zeigt hierbei die CO₂-Mineralisation in Prozent über einen Untersuchungszeitraum von 280 Tagen, wie sie mit dem vorliegenden Verfahren gemessen wurde. Aufgrund der Unterteilung der Untersuchungszeit in einzelne Messzyklen kann der zeitliche Verlauf dieser Mineralisation sehr gut erfasst werden.

Alternativ zur Vorgabe von Messzyklen mit fester Dauer können die Zeitintervalle auch jeweils in Abhängigkeit von der zeitlichen Konzentrationsänderung des oder der vorangehenden Messzyklen automatisch gewählt werden. Nach Austausch des Befüllungsgases und simultaner Messung der Konzentration der Reaktions- bzw. Respirationsgase beginnt jeweils ein neuer Messzyklus, dessen Dauer aus oder den vorangehenden Änderungen bestimmt wird.

Die Gesamtmesszeit bzw. der Untersuchungszeitraum liegt in der Regel zwischen 4 Wochen und 6 Monaten. Je

nach Anforderungen, insbesondere den für die Prüfung einzuhaltenden Normen, kann eine Messzeit bis zu einer Konzentration des Kohlendioxids von 60% der theoretisch maximal möglichen CO₂-Menge oder von 90% der theoretisch maximal möglichen CO₂-Menge erforderlich sein.

Als zweites Beispiel wird im folgenden die Messung der Sauerstoffzehrung durch autokatalytische Fettoxidation in Kakaobohnen beispielhaft erläutert. Diese Fettoxidation führt zum Ranzigwerden und damit zum Verderb der Kakaobohnen. Hierfür wird eine Untersuchungsapparatur eingesetzt, wie sie beispielsweise in Fig. 1 gezeigt ist und im vorangehenden Beispiel erläutert wurde.

In jeweils zwei der Untersuchungsreaktoren 1 wird eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Kakaobohnen mit unterschiedlicher Vorbehandlung gefüllt. Bei Versuchsstart werden die Untersuchungsreaktoren 1 mit frischem Gas, im vorliegenden Fall Luft, befüllt und der Gasweg durch Ventile geschlossen. Der Gaskreislauf mit Gaspumpe gewährleistet nun eine aktive, gleichmäßige Begasung des Reaktorinhaltes. Durch den geschlossenen Begasungskreislauf ist gewährleistet, dass sich die Gasänderungen innerhalb jedes Zeitintervalles verstärken. So nimmt in diesem Fall die Sauerstoffzehrung zu und gebildetes Kohlendioxid akkumuliert in den geschlossenen Reaktorräumen. Durch diese Anreicherung der Reaktions- bzw. Respirationsgase über das jeweilige Zeitintervall wird erreicht, dass die Konzentrationen dieser Gasbestandteile deutlich oberhalb der Messfehlergrenze der jeweiligen Analyseverfahren liegt, so daß ein genaues und sicheres Messergebnis erzielt wird.

Während der Untersuchungszeit wird der zyklische Austausch des Gases in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung vielfach vorgenommen. Nach den jeweils festgelegten Zeitintervallen, beispielsweise 6 Stunden, wird der Messzyklus beendet und der Gasinhalt des Untersuchungsreaktors 1 durch frisches Befüllungsgas ausgetauscht. Im ausgetauschten Gas werden der Volumenstrom sowie die Konzentration der Gase, in diesem Fall die Sauerstoffzehrung, gemessen. Dies erfolgt vorzugsweise mit einem Gasanalysator. Der Gasanalysator 2 ist in der Fig. 1 als letztes Glied angedeutet. Die Gase der jeweiligen Reaktoren 1 werden hierbei dem Gasanalysator 2, im wie vorangehenden Beispiel beschrieben, zugeleitet.

Während des Gasaustausches werden die Reaktions- bzw. Respirationsgase kontinuierlich gemessen und über die Austauschzeit integriert und der Volumenstrom erfasst. Zur Berechnung der Reaktion bzw. der mikrobiell-biochemischen Respiration werden diese Messwerte mit den Konzentrationswerten des frischen Befüllungsgases verglichen. Die Integration der Daten über alle Messzyklen einer Untersuchung ergibt das Gesamtergebnis, im vorliegenden Fall die Sauerstoffzehrung in der Untersuchungszeit.

Fig. 3 zeigt hierbei die Sauerstoffzehrung im Mikromol Sauerstoff über einen Untersuchungszeitraum von 7 Tagen, wie sie mit dem vorliegenden Verfahren gemessen wurde. Aufgrund der Unterteilung der Untersuchungszeit in einzelne Messzyklen kann der zeitliche Verlauf der Sauerstoffzehrung durch die Fettoxidation in den Kakaobohnen sehr gut erfasst werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die respiratorische Eigenaktivität eines Reaktionsgemisches oder Mediums, die Veränderung dieser Aktivität bei Abbau oder Veränderung von Substanzen oder Materialien, die Aktivierung oder Hemmung durch Substanzen oder Materialien und/oder die biochemische und/oder chemische Aktivität mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Die eingesetzten Untersuchungsapparaturen bestehen hierbei in der Regel aus mehreren Reaktoren für Paralleluntersuchungen, die jeweils einen Gaskreislauf mit Gaspumpe aufweisen. Weiterhin

muss ein System zur periodischen Befüllung mit Gas, ein Gasanalysensystem sowie eine Steuer- und Auswerteeinheit einschließlich entsprechender Software vorgesehen sein.

Bezugszeichenliste

- 1 Reaktor
- 2 Gasanalysator
- 3 Peltierkühler
- 4 Eichgasanschluss
- 5 MFM (Massenflussmesser)
- 6 Sammelbehälter
- 7 Luftfilter
- 8 Manometer
- 9 Rückschlagventil
- 10 Druckregler
- 11 Verbrauchsluftmanometer
- 12 MFC (Massenflussregler)
- 13 Befeuchtungseinrichtung
- 14 Sicherheitsventil

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung von Änderungen in der Gaszusammensetzung bei Reaktionsprozessen eines Reaktionsgemisches, die in einem mit Gas befüllten Reaktor ablaufen, wobei eine während eines Untersuchungszeitraums auftretende Änderung der Konzentration mindestens eines Gasbestandteils des Gases, die ein Maß für den Ablauf der Reaktion darstellt, erfasst wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Untersuchungszeitraum in mehrere Zeitintervalle unterteilt wird, deren Summe dem Untersuchungszeitraum entspricht, wobei zu Beginn jedes Zeitintervalls die gleiche Gaszusammensetzung wie zu Beginn des Untersuchungszeitraums hergestellt wird und jedes Zeitintervall eine ausreichende Länge aufweist, um eine Anreicherung meßbarer Konzentrationsänderungen während des Zeitintervalls zu ermöglichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn jedes Zeitintervalls das Gas ganz oder teilweise ersetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in jedem der Zeitintervalle folgende Schritte durchgeführt werden:
 - Befüllen des Reaktors mit dem Gas zu Beginn des Zeitintervalls;
 - Gasdichtes Verschließen des Reaktors;
 - Gegebenenfalls Umwälzen des Gases im gasdicht verschlossenen Reaktor;
 - Entleeren des Gases aus dem Reaktor am Ende des Zeitintervalls bei gleichzeitiger Messung des Gasvolumenstromes;
 - Messen der Konzentration des Gasbestandteils im entleerten Gas nach oder während der Entleerung und Bestimmen der Änderung der Konzentration über das Zeitintervall.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Entleeren des Gases aus dem Reaktor am Ende eines Zeitintervalls und das Befüllen des Reaktors zu Beginn des nachfolgenden Zeitintervalls in einem Schritt durch teilweisen oder vollständigen Austausch des Gases durchgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für Prozessabschnitte der Reaktionsprozesse innerhalb des Untersuchungszeitraums mit geringer Änderung der Konzentration des Gasbestandteils längere Zeitintervalle als bei starker

Änderung der Konzentration gewählt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge eines jeweils nachfolgenden Zeitintervalls in Abhängigkeit von der Änderung der Konzentration des Gasbestandteils in dem oder den vorangehenden Zeitintervall(-en) gewählt wird. 5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende des Untersuchungszeitraums die Gesamtänderung der Konzentration des Gasbestandteils über den Untersuchungszeitraum aus den Messungen in den einzelnen Zeitintervallen bestimmt wird. 10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung der Konzentration des Gasbestandteils mit einem Gasanalysator im kontinuierlichen Gasstrom des Gases während der Entleerung erfolgt. 15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Umwälzen des Gases durch das Reaktionsgemisch hindurch erfolgt. 20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung der Konzentration im Gas durch mikrobielle und/oder biochemische Oxidationen und/oder chemische Reaktionen, bei denen sich die Gaszusammensetzung ändert, hervorgerufen wird. 25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung der Konzentration im Gas durch aerobe oder anaerobe Abbau- oder Umwandlungsprozesse hervorgerufen wird. 30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im entleerten Gas die Konzentration an Kohlendioxid und/oder Sauerstoff und/oder Methan als Gasbestandteil gemessen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Änderung der Konzentration des Gasbestandteils die mikrobielle und/oder biochemische Aktivität und/oder die Geschwindigkeit und das Ausmaß von chemischen Reaktionen bestimmt wird. 35 40

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktionsgemisch eingesetzt wird, das eine biologisch abzubauen- de Prüfs- substanz sowie Mikroorganismen oder Enzyme enthält, so daß aus der Messung Informationen über die Abbaubarkeit der Prüfs- substanz gewonnen werden können. 45

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

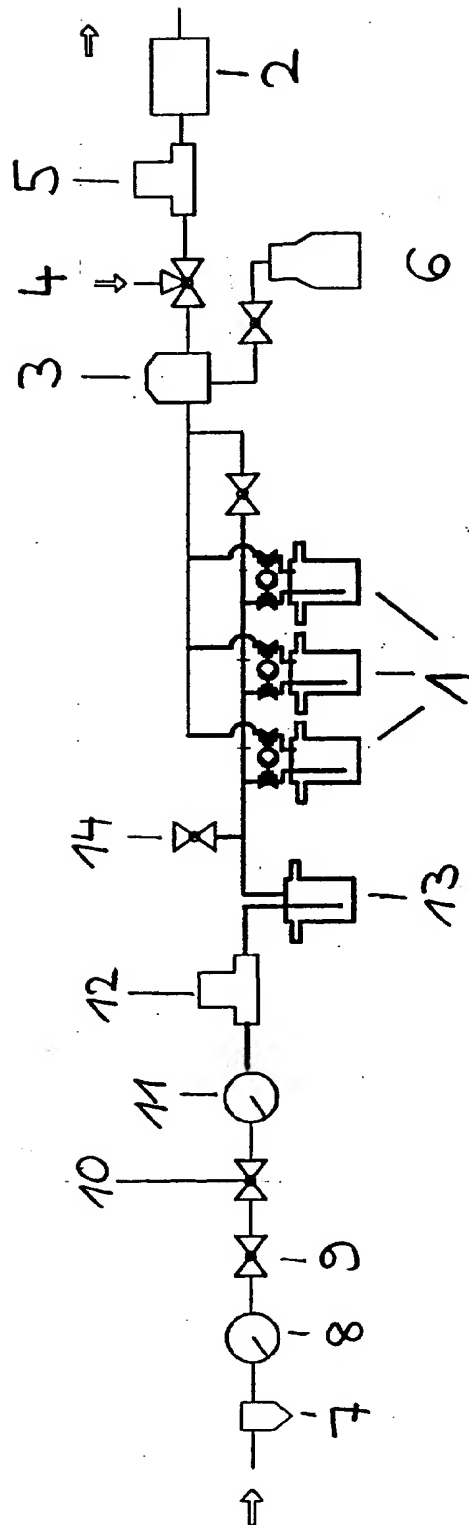


Fig. 1

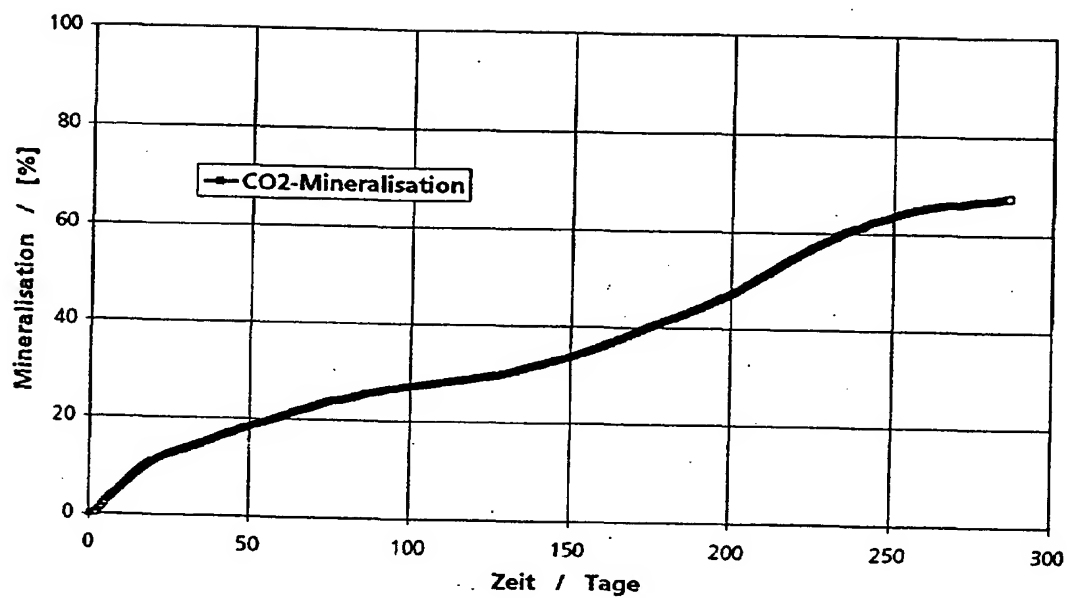


Fig. 2

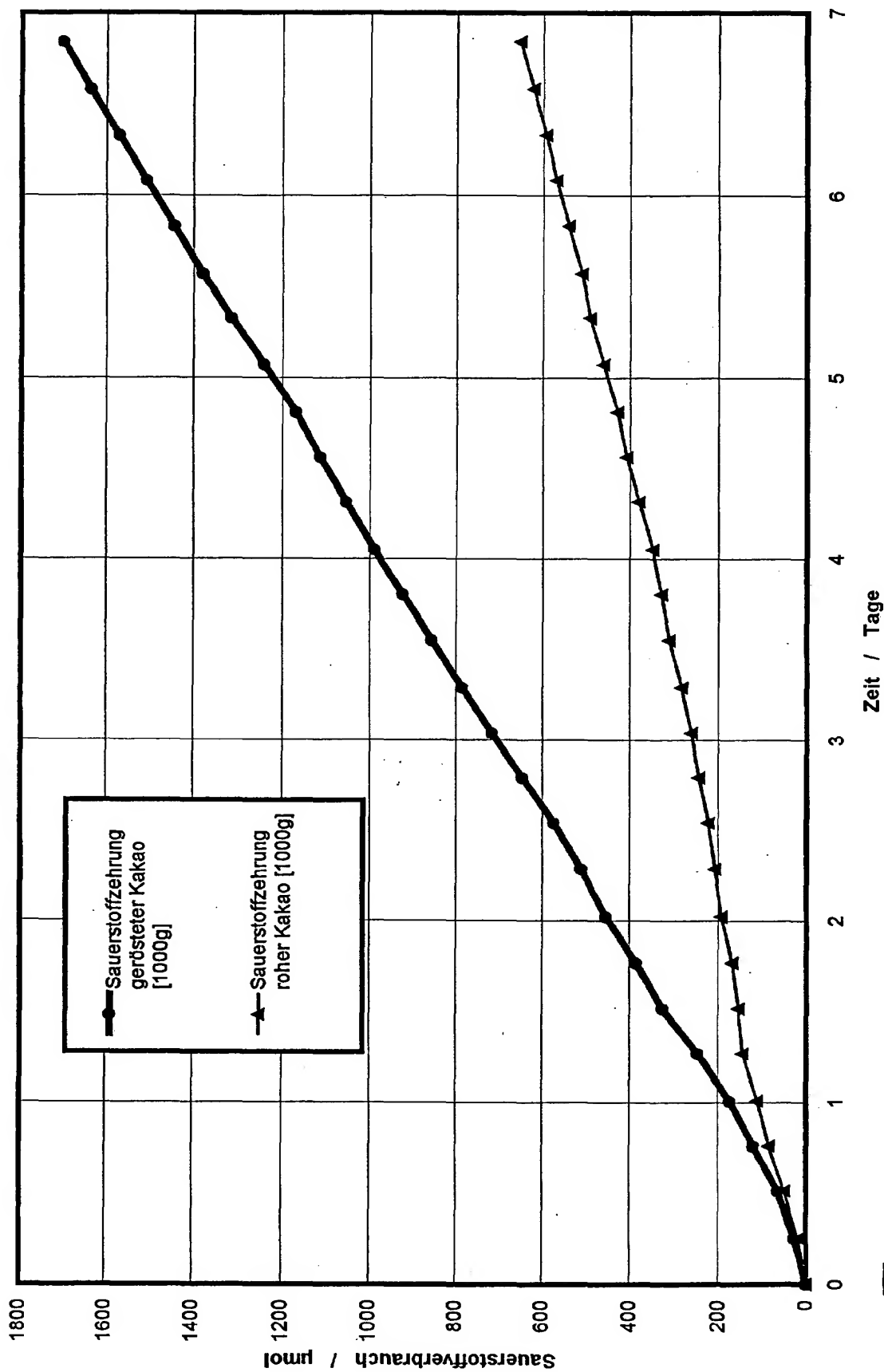


Fig. 3